

⑬ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 32 33 953 A 1**

⑤① Int. Cl. 3:

**C 08 L 77/00**

C 08 K 5/34

C 08 K 3/32

⑳ Aktenzeichen: P 32 33 953.4

㉔ Anmeldetag: 14. 9. 82

㉕ Offenlegungstag: 15. 3. 84

㉗ Anmelder:

Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

㉘ Erfinder:

Rombusch, Konrad, Dr.; Maahs, Günther, Dr., 4370  
Marl, DE

⑤④ Carbonamidgruppenhaltige Formmassen oder Formkörper mit verbesserter Beständigkeit gegen die  
Einwirkung von Licht

Gegenstand der Erfindung sind carbonamidgruppenhaltige  
Formmassen oder Formkörper mit verbesserter Beständigkeit  
gegen die Einwirkung von Licht, die als Stabilisierungsmittel  
ein Gemisch enthalten aus

A) 0,01 bis 2,0 Gew.% Ester oder Amine des 2,2,6,6-  
Tetramethylpiperidins und

B) 0,01 bis 1,5 Gew.% Alkalisalze der unterphosphorigen  
Säure, jeweils bezogen auf den carbonamidgruppenhaltigen  
Kunststoff. (32 33 953)

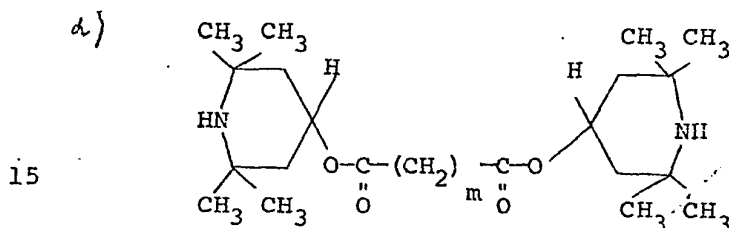
DE 32 33 953 A 1

## Patentanspruch:

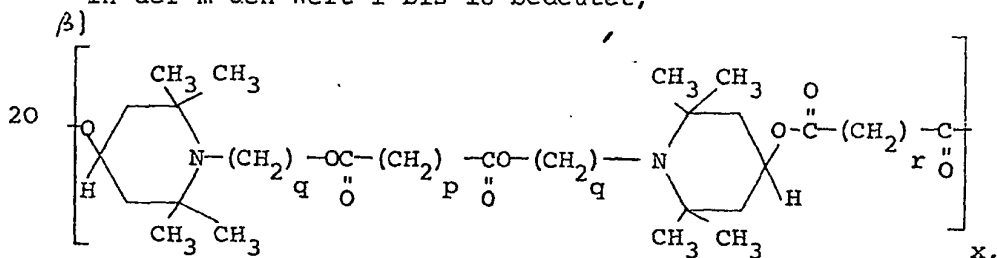
Carbonamidgruppenhaltige Formmassen oder Formkörper mit  
verbesserter Beständigkeit gegen die Einwirkung von Licht  
5 enthaltend als Stabilisierungsmittel

(A)

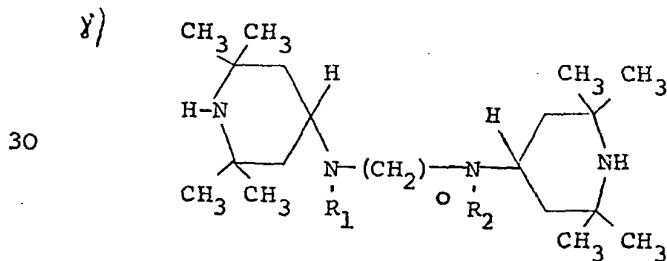
0,01 bis 2,0 Gewichtsprozent Ester oder Amine des  
10 2,2,6,6-Tetramethylpiperidins der allgemeinen Formeln



in der m den Wert 1 bis 18 bedeutet,



25 in der p, q, r die Zahlen 2 bis 6 darstellen und x den  
Wert 5 bis 55 annehmen kann,

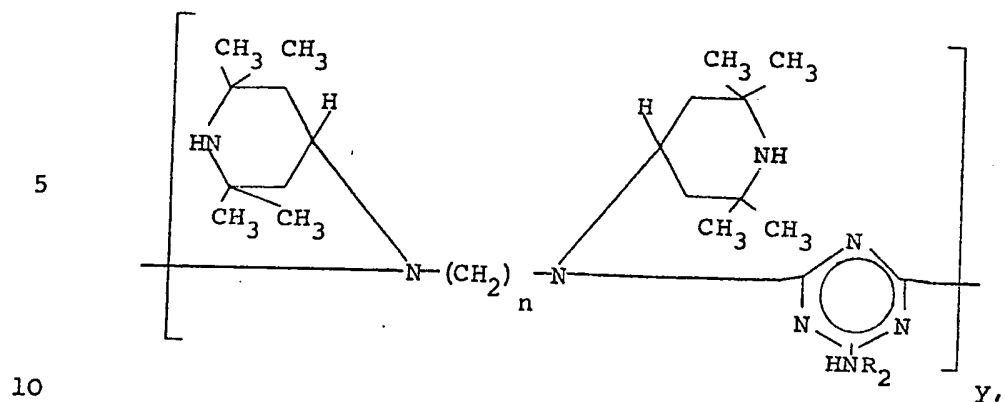


in der o den Wert 1 bis 18 annehmen kann und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>  
35 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoffatome  
oder Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten,  
oder

8)

17.12.02

O.Z. 3831



15 in der n den Wert 2 bis 6 bedeutet, R<sub>2</sub> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt und y den Wert 3 bis 17 annehmen kann und

(B)

20 0,01 bis 1,5 Gewichtsprozent Alkalisalze der unterphosphorigen Säure, jeweils bezogen auf den carbonamidgruppenhaltigen Kunststoff.

Carbonamidgruppenhaltige Formmassen oder Formkörper mit  
verbesserter Beständigkeit gegen die Einwirkung von Licht

Es ist bekannt, daß die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen durch den Einfluß von erhöhter Temperatur, von Sauerstoff und von Licht verschlechtert werden.

Als Stabilisierungsmittel für Kunststoffe sind zahlreiche Substanzen bekannt geworden (Thinius, Stabilisierung und Alterung von Plastwerkstoffen, Band 1 (1969), Seiten 167 bis 634).

Insbesondere gilt dies auch für carbonamidgruppenhaltige Kunststoffe, wie Polyamide, Polyesteramide, Polyetheramide oder Polyetheresteramide.

Zum Stand der Technik verweisen wir hierzu auf "Kunststoff-Handbuch", Band VI, Polyamide (1966), Seiten 455 ff. und Seite 240; beispielsweise seien hier genannt Verbindungen, welche aromatische Hydroxygruppen enthalten, wie z. B. Brenzkatechin und Hydrochinon (US-PS 2 598 163), p-Hydroxybenzoesäureester (US-PS 2 597 163), 2,6-Di-tert.-butyl-4-alkyl-phenol (DE-AS 10 32 679). Ferner Derivate der Quadratsäure (DE-AS 26 38 855, DE-AS 27 30 020).

Schließlich ist auch bekannt, daß die vorgenannten, sog. sterisch gehinderten aromatischen Phenole, insbesondere zusammen mit Sauerstoffsäuren des Phosphors, besonders günstige stabilisierende Wirkung besitzen (BE-PS 705 780).

Andererseits hat sich gezeigt, daß dies nicht allgemein für Polyamide gültig ist, sondern nur durch Auswahl bestimmter Säuren des Phosphors in Art, Menge und Einarbeitungsverfahren (DE-AS 19 19 021).

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Stabilisatorgemisch bereitzustellen, das bei der Verwendung in carbonamidgruppenhaltigen Kunststoffen sowohl eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Licht ergibt, als auch in seiner

Die Lösung der Aufgabe gelingt mit Hilfe eines in den  
5 Patentansprüchen beanspruchten Stabilisatorgemisches.

10 Folgende Verbindungen seien beispielsweise genannt  
der Formel  $\alpha$ ;  
der Dodecandisäurediester von 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetra-  
methylnpiperidin  
der Sebazinsäurediester von 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetra-  
15 methylnpiperidin,  
der Formel  $\beta$ ;  
der Oligoester aus Bernsteinsäure und 4-Hydroxyethyl-  
2,2,6,6-tetramethyl-piperidin,  $x \sim \emptyset 6,5$  (Molgewicht  $\emptyset 3700$ )  
der Formel  $\gamma$  ;  
20 N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-(4)-hexa-  
methyldiamin  
N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-(4)-dodeca-  
methyldiamin und  
der Formel  $\delta$  ;  
25 Oligomeres Isooctyl-amino-1,3,5-triazin, dessen  
Verknüpfung über ein N,N-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-  
piperidyl)-(4)-hexamethyldiamin erfolgt.  
 $y \sim \emptyset 4,5$  (Molgewicht  $\emptyset 2690$ )  
Gruppe B sind Alkalisalze der unterphosphorigen Säure.  
30 Als Alkalisalze werden insbesondere die Natriumsalze  
eingesetzt, jedoch sind auch Kalium- oder Lithiumsalze  
geeignet.

Im allgemeinen setzt man von der Gruppe A 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 1,0, insbesondere 0,15 bis 0,4 Gewichtsprozent und von Gruppe B 0,01 bis 1,5, vorzugsweise 0,05 bis 0,75, insbesondere 0,1 bis

0,3 Gewichtsprozent ein, jeweils bezogen auf den carbonamidgruppenhaltigen Kunststoff.

Unter carbonamidgruppenhaltigen Kunststoffen werden  
5 verstanden Homo- und Copolyamide von aliphatischen  $\omega$ -  
Aminocarbonsäuren bzw. Lactamen, insbesondere solche  
mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen oder aliphatischen  
Dicarbonsäuren und aliphatischen Diaminen, ferner Poly-  
etheramide, Polyesteramide oder Polyetheresteramide  
10 oder auch Gemische dieser Kunststoffe, wobei als Ether-  
komponente insbesondere  $\alpha, \omega$ -Dihydroxy-(polytetra-  
hydrofuran) eingesetzt wird.

Die Kunststoffe können neben den erfindungsgemäß ver-  
15 wendeten Stabilisator-Mischungen weitere Zusätze, wie  
Pigmente, Farbstoffe oder Weichmacher oder auch - falls  
gewünscht - zusätzliche Stabilisatoren oder gegebenen-  
falls auch Treibmittel enthalten.

20 Die Stabilisierungsmittel gemäß der Erfindung lassen sich  
auf bekannte Weise den Kunststoffen zufügen. Zum Beispiel  
können diese vor oder während der Polymerisation bzw.  
Polykondensation den Monomeren zugegeben werden oder sie  
können in Kneten oder Strangpressen in die Formmassen  
25 eingeknetet werden. Sie können aber auch Lösungen der  
Kunststoffe zugesetzt werden, aus denen nach Entfernen  
des Lösungsmittels z. B. Pulver für Überzugsmittel oder  
Folien hergestellt werden. Die Art der Einarbeitung rich-  
tet sich hier in üblicher Weise nach der Art des carbon-  
30 amidgruppenhaltigen Kunststoffs, seiner Herstellung oder  
seiner Verarbeitung. Außerdem können sie bei der Her-  
stellung der Formkörper in die Formmassen eingebracht  
oder - falls besonders gewünscht - auf die Formkörper  
in geeigneter Weise, wie z. B. durch Auftrommeln oder  
35 Aufsprühen in Form einer Lösung, aufgebracht werden.  
So ist es möglich, die Stabilisierungsmittel für Kunst-  
stoffe einzusetzen. die zur Herstellung von Fasern,

Folien, Platten oder anderen extrudierten oder spritzgegossenen Formkörpern dienen.

5 Kunststoffe mit Gehalt an den erfindungsgemäßen Mischungen in stabilisierend wirkenden Mengen eignen sich besonders zur Herstellung von Formteilen, die auch bei langandauernder Belichtung, vor allem im Freien, die guten mechanischen Eigenschaften und damit verbunden ihr vorteilhaftes Aussehen nicht einbüßen dürfen.

10 Zur Prüfung der Wirksamkeit als Lichtstabilisatoren wurden die zu prüfenden Produkte auf die Kunststoff-Granulate aufgetrommelt und das erhaltene Gemisch in einem Zweischnellenextruder homogenisiert. Die auf  
15 diese Weise erhaltenen Granulate wurden sodann zu 1 mm starken Platten gepreßt und einer durch Filter dem Sonnenlicht angeglichenen Strahlung ausgesetzt. Die Prüfung erfolgte an abgeschnittenen, ca. 1 x 3 cm großen Plättchen, indem diese in Richtung der unbe-  
20 strahlten Seite um 90 °C gebogen wurde ("Knicktest"). Notiert wurde die Zeit bis zum Bruch der Plättchen (s. Tabelle).

Die Prüfungen wurden an Polylaurinlactam vorgenommen.

Tabelle

Bei- spiel	Lichtstabilisator	Dosie- rung (Gew.-T.)	Bestrah- lungszeit bis Bruch (h)	zusätzlicher Einsatz von	Dosie- rung +) (Gew.-T.)	Bestrah- lungszeit bis Bruch (h)
1	Oligomeres Iso-octylamino-1,3,5-triazin, dessen Verknüpfung über ein N,N-Bis- $\left[2,2,6,6\text{-tetramethyl-}4\text{-piperidyl-(4)}\right]$ -hexamethylen-diamin erfolgt (Substanz 1)	0,25	452	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,2	936
2	Diester aus Sebazinsäure und 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (Substanz 2)	0,25	520	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,2	1 133

5

10

15



Tabelle - Fortsetzung

Vgl.- bei- spiel	Lichtstabilisator	Dosie- rung (Gew.-T.)	Bestrah- lungszeit bis Bruch (h)	zusätzlicher Einsatz von	Dosie- rung +) (Gew.-T.)	Bestah- lungszeit bis Bruch (h)
1	N,N'-Bis-(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyl)-hexamethylenamin	0,25	102	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,2	102
2	Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat	0,25	160	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,2	160
3	Pentaerythrityl-tetrakis-(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat)	0,25	320	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,2	280

+) Kristallwasser nicht berücksichtigt